

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-180252

(P2002-180252A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	4 G 0 4 6
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	4 K 0 3 0
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 L 0 3 7
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願2000-379353(P2000-379353)

(22)出願日 平成12年12月13日(2000.12.13)

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(74)上記1名の復代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社  
東京都港区海岸1丁目5番20号

(74)上記1名の代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

(72)発明者 星 文之

東京都港区海岸1-5-20 東京瓦斯株式  
会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57)【要約】

【課題】 CVD法によりカーボンナノチューブを製造する方法において、基体上に均一方向に成長したカーボンナノチューブを製造する方法を提供する。

【解決手段】 基体上に触媒金属を0.001~0.005モル/m<sup>2</sup>の割合で蒸着させて形成した活性基体上に、1100~1250℃の温度において、有機炭素原料の気体を流通させて熱分解させ、該活性基体上にカーボンナノチューブを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に触媒金属を0.001~0.005モル/m<sup>2</sup>の割合で蒸着させて形成した活性基体上に、1100~1250℃の温度において、有機炭素原料の気体を流通させて熱分解させ、該活性基体上にカーボンナノチューブを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 基体に垂直方向に均一に配向したカーボンナノチューブを生成する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 該触媒金属が、Pd、Fe、Co及びNiの中から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 該有機炭素原料としてメタンを用いる請求項1~3のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CVD法（化学蒸着法）によりカーボンナノチューブを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブを製造するために、触媒金属を含有させた基体上で、有機炭素原料の基体を熱分解させ、該基体上に直接カーボンナノチューブを生成させる方法（CVD法）は知られている。このようなCVD法では、その基体上にカーボンナノチューブを均一方向に成長させることは困難である。この問題を解決するため、吾等らは逆ミセル法という触媒調整(App. 1. Phys. Lett., 77, 1, 79)を、村上らはマイクロ波CVDにより(特開2000-57934, Appl. Phys. Lett., 76, 23, 1776)配向したカーボンナノチューブの合成を行なっている。熱CVD法においては成長するカーボンナノチューブの方向が制御しにくく、太さも制御できず、周壁にはアモルファス状のカーボンが成長しやすいといった問題がある。マイクロ波CVD法によるカーボンナノチューブの合成においては空排気装置や配向化のためには一般にはバイアスの印加が必要であり、そのための高価な装置を必要とするという問題がある。また、カーボンナノチューブが付着する面積も実用的な大きさにすることは困難で、産業上の利用という観点から実用的ではないといった問題点もある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、CVD法によりカーボンナノチューブを製造する方法において、基体上に均一方向に成長したカーボンナノチューブを製造する方法を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、以下に示す方法が提供される。

(1) 基体上に触媒金属を0.001~0.005モル/m<sup>2</sup>の割合で蒸着させて形成した活性基体上に、1100~1250℃の温度において、有機炭素原料の気体を流通させて熱分解させ、該活性基体上にカーボンナノチューブを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

(2) 基体に垂直方向に均一に配向したカーボンナノチューブを生成する前記(1)に記載の方法。

(3) 該触媒金属が、Pd、Fe、Co及びNiの中から選ばれる少なくとも1種である前記(1)又は(2)に記載の方法。

(4) 該有機炭素原料としてメタンを用いる前記(1)~(3)のいずれかに記載の方法。

【0005】本発明によるカーボンナノチューブ（以下、単にCNTとも略記する）の製造方法においては、CNTを成長させる基体として、基体上に、その表面積1m<sup>2</sup>当たり、0.001~0.005モル、好ましくは0.001~0.002モルの割合で触媒金属を化学蒸着させて形成した活性基体を用いる。この場合、基体材料としては、耐熱性のもの、例えば、石英、アルミナ、シリコン等が用いられる。その基体の形態は、特に制約されず、板状、ペレット状、ワイヤー状等であることができる。好ましくは板状の基体を用いられる。前記触媒金属としては、従来公知の各種のもの、例えば、パラジウム、鉄、コバルト、ニッケル等の各種の遷移金属を1種又は2種以上を組合せて用いることができる。

【0006】本発明によりカーボンナノチューブを製造するには、前記活性基体の存在下において、有機炭素原料の気体を流通させながら熱分解させる。この場合の反応温度（熱分解温度）は、1100~1250℃、好ましくは1150~1200℃である。有機炭素原料の気体の流通速度は、ガス空間速度（GHSV）で、20000~200000hr<sup>-1</sup>、好ましくは30000~150000hr<sup>-1</sup>である。前記有機炭素原料としては、特に制約されず、高温で炭素化されるものであればよい。このようなものとしては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン等の不飽和炭化水素；アセチレン等のアセチレン系化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素、これらの混合物

（例えば、ナフサや軽油等）等が包含される。前記有機炭素原料を熱分解する場合、その気体中にはアルゴンガスや水素ガスをキャリアーガスとして混入することができる。また、有機炭素原料には、硫化水素やメルカプタン等のイオウ化合物を適量加えることができる。

【0007】前記反応により、その活性基体上にはCNTが生成されるが、このCNTは、その基体上に均一方向（通常、その基体表面に対して垂直方向）に成長した高品質のものである。

【0008】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0009】実施例1

縦：8mm、横：2mm、厚さ1mmのSi基板の上面（面積：16mm<sup>2</sup>）に、1m<sup>2</sup>当り、ニッケル0.002モルを真空蒸着法により蒸着させた。得られた活性Si基板を電気炉に挿通し、1200℃に加熱し、メタンガスを30cc/分、水素ガスを70cc/分及びアルゴンガスを400cc/分の速度で5分間流通させた。

その結果、Si基板には、CNTが堆積したが、このものは、その基板に対して垂直方向に均一に配向したものであり、その直径は100nm程度であった。

【0010】

【発明の効果】本発明によれば、基体上にCNTを均一方向に成長させることが可能であり、基体上に均一方向に成長した高品質のCNTを大きな面積に生成させることが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 石倉 威文  
東京都港区海岸1-5-20 東京瓦斯株式会社内  
(72)発明者 湯村 守雄  
茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術  
院物質工学工業技術研究所内  
(72)発明者 大嶋 哲  
茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術  
院物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 藤原 修三  
茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術  
院物質工学工業技術研究所内  
(72)発明者 古賀 義紀  
茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術  
院物質工学工業技術研究所内  
Fターム(参考) 4G046 CA02 CB03 CC06  
4K030 AA09 AA10 BA27 CA04 CA12  
FA10  
4L037 CS03 FA03 FA04 PA03 PA05  
PA06 PA12